

УДК 539.234

Каменева А.Л., Караваев Д.М., Сошина Т.О.

## ВЫЯВЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ZrN С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ УСЛОВИЯМИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Установлены закономерности изменения трибологических свойств и изнашивающей способности пленок на основе ZrN в процессе магнетронного распыления под влиянием технологических условий их формирования. Получены графики зависимостей указанных параметров, позволяющие оптимизировать процесс получения и прогнозировать свойства антифрикционных и износостойких пленок, максимально увеличить их эффективность.

**Ключевые слова:** технологические условия формирования, антифрикционные и износостойкие пленки на основе ZrN, магнетронное распыление, трибологические испытания пленок, оптимальный интервал технологических параметров.

The regularities of the change of tribological properties and wear ability of ZrN-based films during magnetron sputtering under the influence of technological conditions of their formation have been investigated. Diagrams of dependence of these parameters to optimize the process of obtaining and predict the properties of the anti-friction and wear-resistant films, to maximize their effectiveness were received.

**Key words:** technological conditions of formation, anti-friction and wear-resistant films based on ZrN, magnetron sputtering, tribological tests of films, the optimal range of process parameters.

### Введение

Особенности формирования ионно-плазменных поликристаллических пленок, их фазовый состав, физико-механические и трибологические свойства, преимущественное направление кристаллографической ориентации определяются не только строением материала пленки, а в значительной степени технологическими условиями процесса ее осаждения, что доказывают многочисленные исследования ученых в области функциональных тонкопленочных покрытий (в дальнейшем пленок).

Целью настоящей работы является установление закономерностей изменения трибологических свойств: износостойких и антифрикционных (ИАС), изнашивающей способности пленок на основе ZrN под влиянием технологических параметров магнетронного распыления, структурного и дефектного состояния пленок; оптимизация технологического процесса и получение нанокристаллических пленок с уникальным комплексом свойств.

### 1. Методика проведения эксперимента

Пленки на основе ZrN на тестовых образцах из Ст3 и ВК8 получали магнетронным распылением (МР) одной мишени из циркония марки Э110 при варьировании одного из основных технологических параметров (ТП): мощности магнетронного разряда ( $N$ ), напряжения смещения на подложке ( $U_{см}$ ), давления газовой смеси ( $P$ ), содержания азота в газовой смеси ( $N_2$ ), расстояния мишень - подложка ( $L$ ) после ионной очистки-нагрева поверхности и осаждения подслоя из Zr. Микротвердость композиции пленка-подложка ( $H_{\mu}^K$ ) после технологического процесса осаждения пленки измеряли с использованием микротвердомера ПМТ-3. Трибологические свойства пленки: износостойкие: массовый износ ( $\Delta m$ ), приведенный износ по массе  $I_{\Pi}^m$  и объему  $I_{\Pi}^V$ ; антифрикционные: коэффициент ( $f$ ) и момент трения ( $M_{тр}$ ); изнашивающую способность пленки по отношению к контртелу: диаметр пятна износа контртела ( $d_n$ ), приведенный износ кон-

тртела по объему  $I_K^V$  определяли в соответствии с методиками работ [1, 2]. Скорость износа контртела ( $V^K$ ) оценивали по отношению  $d_n$  к продолжительности испытания (740 с). Структурное состояние и дефектность поверхности сформированных пленок исследовали на автоэмиссионном электронном микроскопе Ultra 55. Оптимальные ТП осаждения пленок ZrN в процессе МР оценивали по оптимальному комплексу трибологических свойств пленки, структурному и дефектному состоянию пленок.

### 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Величины микротвердости композиции пленка-подложка, трибологических свойств пленок на основе ZrN, закономерности их изменения в зависимости от ТП процесса осаждения МР приведены в **таблице** и на **рисунке** соответственно.

Результаты трибологических испытаний сформированных пленок ZrN показали, что изменение микротвердости  $H_{\mu}^K$  в равной степени, как и отклонение ТП относительно их оптимальных значений, оказывает неоднозначное влияние на износостойкие и антифрикционные свойства пленки, ее изнашивающую способность по отношению к контртелу:

– с учетом динамики изменения трибологических свойств пленки. Уменьшение  $H_{\mu}^K$  оказывает незначительное влияние на износ пленки при  $N > 2,42$  кВт;  $U_{см} < 60$  В и  $N_2 > 35\%$ . Скорость изменения износостойких и антифрикционных свойств пленки, ее изнашивающей способности по отношению к контртелу различна;

– с учетом величины трибологических свойств пленки. Уменьшение  $H_{\mu}^K$  оказывает незначительное влияние на антифрикционные свойства пленки при  $N > 2,42$  кВт;  $U_{см} < 60$  В;  $100$  мм  $< L < 140$  мм и  $N_2 > 35\%$  и ее изнашивающую способность при  $N > 2,42$  кВт;  $U_{см} < 60$  В и  $N_2 > 35\%$ . Недопустимое отклонение ТП:  $P > 1,0$  Па;  $N_2 < 35\%$  и  $U_{см} < 60$  В.

Уникальный комплекс трибологических свойств:  $f=0,07$ ;  $M_{тр}=0,09$  нм;  $\Delta m=0,42$  мг;  $I_{II}^m = 0,16 \cdot 10^{-5}$  мгН<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>;  $I_{II}^V = 1,02 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>;  $d_n=0,44$  мм;  $V^K=0,59 \cdot 10^{-3}$  ммс<sup>-1</sup> и  $I_K^V = 0,33 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> соответствует пленке, сформированной при оптимальном сочетании ТП:  $P=1,0$  Па;  $L=100$  мм;  $N=2,09$  кВт;  $U_{см}=80$  В;  $N_2=35\%$  и с максимальным значением  $H_{\mu}^K = 7,66$  ГПа.

Пленки, сформированные в узком интервале ТП:  $2,09$  кВт  $< N < 2,42$  кВт,  $100$  мм  $< L < 140$  мм,  $35\% < N_2 < 50\%$ ,  $0,8$  Па  $< P < 1,0$  Па;  $60$  В  $< U_{см} < 80$  В, обладают удовлетворительным комплексом трибологических свойств:  $H_{\mu}^K = 3,18 \dots 7,56$  ГПа;  $f=0,08 \dots 0,11$ ;  $M_{тр}=0,10 \dots 0,13$  нм;  $\Delta m=2,35 \dots 6,00$  мг;  $I_{II}^m = 0,90 \dots 2,29 \cdot 10^{-5}$  мгН<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> и  $I_{II}^V = 8,62 \dots 15,8$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>;  $d_n=0,48 \dots 0,88$  мм;  $V^K=0,65 \dots 1,19 \cdot 10^{-3}$  ммс<sup>-1</sup> и  $I_K^V = 0,90 \dots 5,23 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>.

Результаты морфологических исследований поверхности пленок на основе ZrN, сформированных МР, показали, что при оптимальном сочетании ТП формируется нанокристаллическая пленка с минимальным размером кристаллитов, равномерно-зернистой поверхностной структурой с равноосными зернами, минимальной дефектностью и шероховатостью.

Графики зависимостей трибологических свойств пленок на основе ZrN от технологических параметров МР: а, б – давления газовой смеси; в, г – мощности магнетронного разряда; д, е – напряжения смещения на подложке; ж, з – расстояния мишень-подложка; и, к – содержания азота в газовой смеси

В узком интервале ТП:  $2,09$  кВт  $< N < 2,42$  кВт,  $100$  мм  $< L < 120$  мм,  $35\% < N_2 < 50\%$ ,  $0,8$  Па  $< P < 1,0$  Па;  $60$  В  $< U_{см} < 80$  В формируется поликристаллическая пленка с плотной столбчатой подструктурой, мелкозернистой поверхностной структурой, относительно невысокой дефектностью и шероховатостью.

Значительное увеличение/уменьшение ТП относительно их оптимальных значений приводит к увеличению дефектности и шероховатости формируемых пленок и многократному ухудшению трибологических свойств пленки.

### Заключение

Установлены закономерности изменения трибологических свойств пленок на основе ZrN, формируемых МР, в зависимости от технологических условий формирования, структурного и дефектного состояния поверхности пленок.

Оптимизирован технологический процесс и получены нанокристаллические пленки с уникальным комплексом ИАС:  $f=0,07$ ;  $M_{тр}=0,09$  нм;  $\Delta m=0,42$  мг;  $I_{II}^m = 0,16 \cdot 10^{-5}$  мгН<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> и  $I_{II}^V = 1,02 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> и минимальной изнашивающей способностью пленки по отношению к контртелу:  $d_n=0,44$  мм;  $V^K=0,59 \cdot 10^{-3}$  ммс<sup>-1</sup>,  $I_K^V = 0,33 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>Н<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>.

Выявлено, что определяющими факторами работоспособности пленки в условиях воздействия контактных нагрузок и давлений в равной степени являются технологические условия осаждения, микротвердость пленки, структурное состояние и дефектность ее поверхностного слоя.

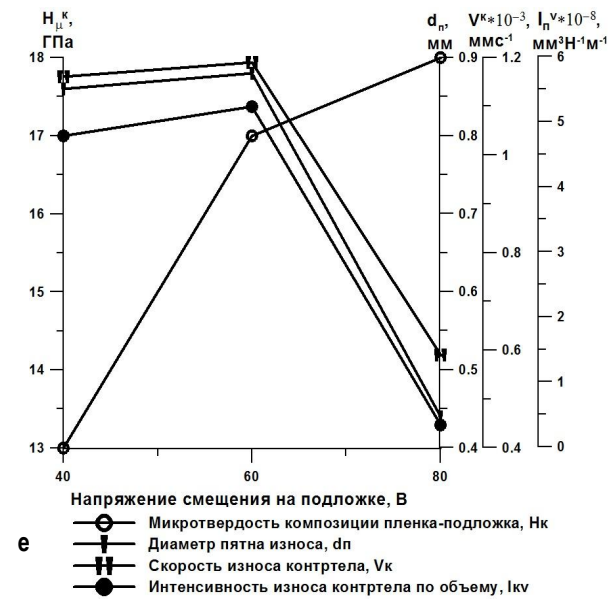
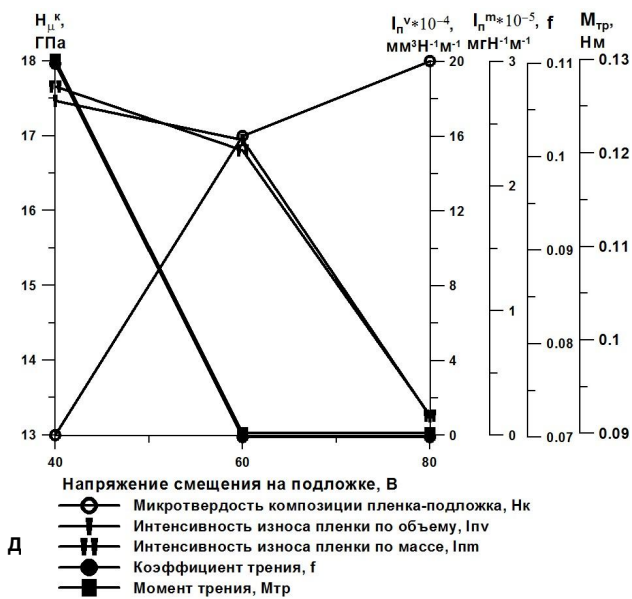
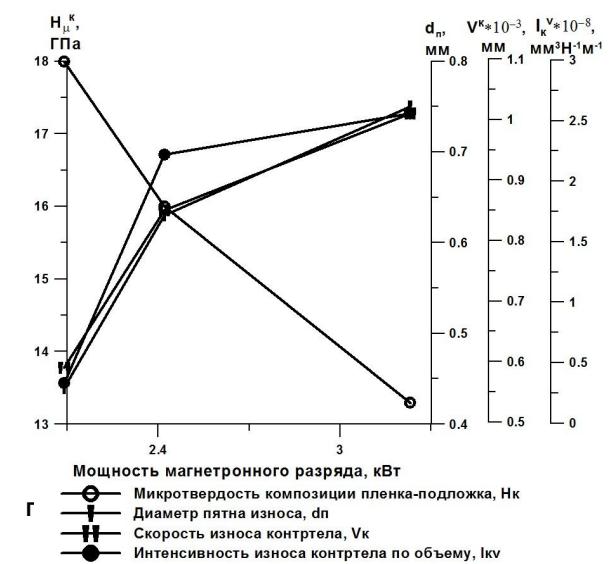
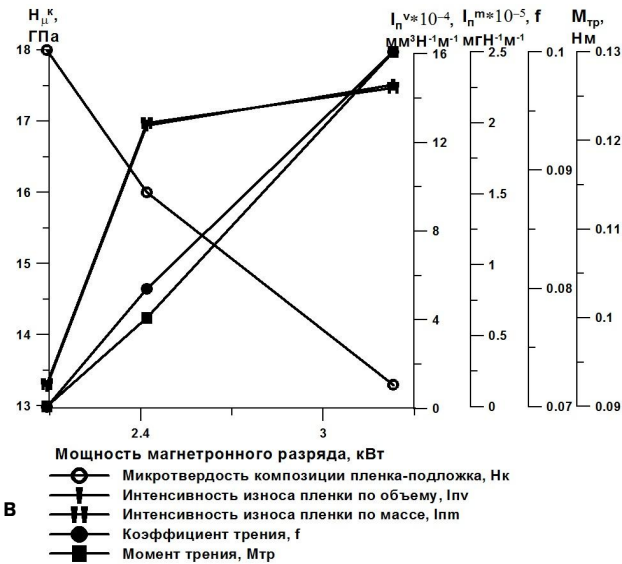
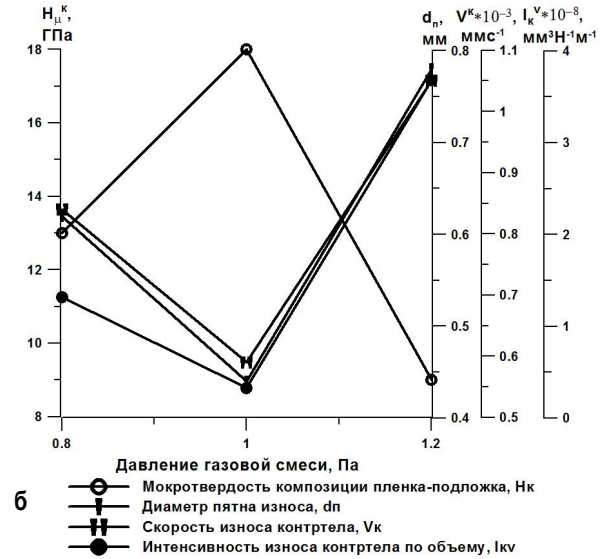
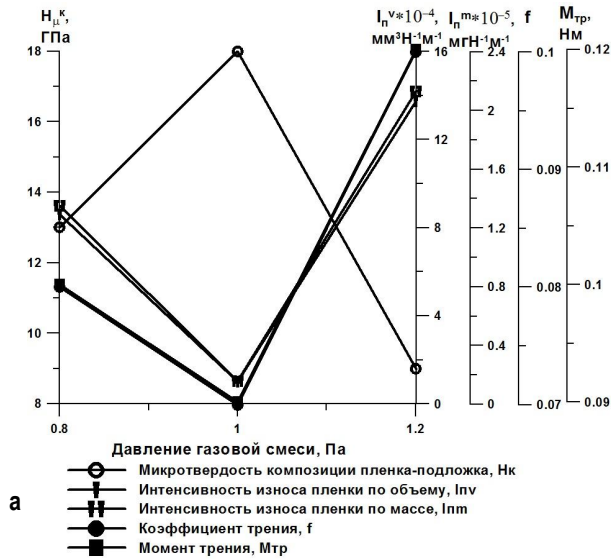
Установленные закономерности между технологическими параметрами магнетронного распыления, структурой и свойствами позволяют получать пленки на основе ZrN различного практического применения с заданным комплексом трибологических свойств.

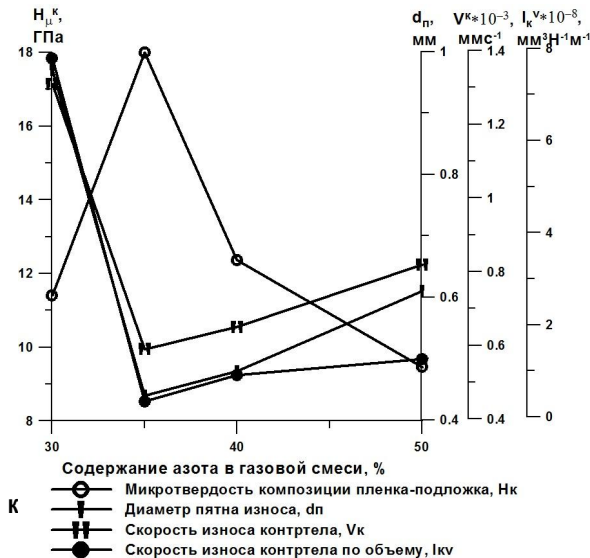
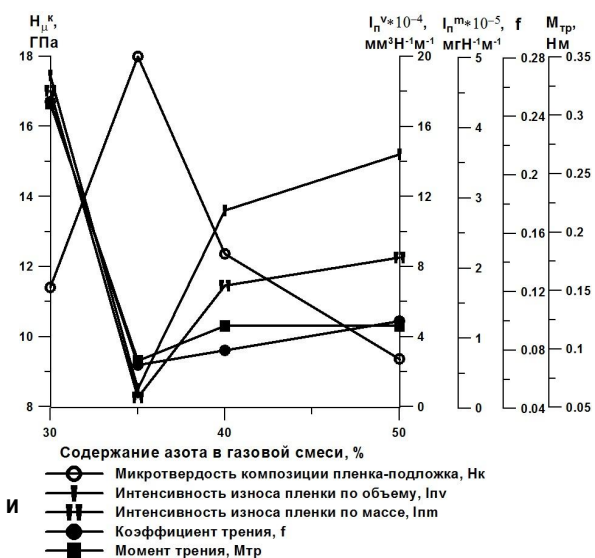
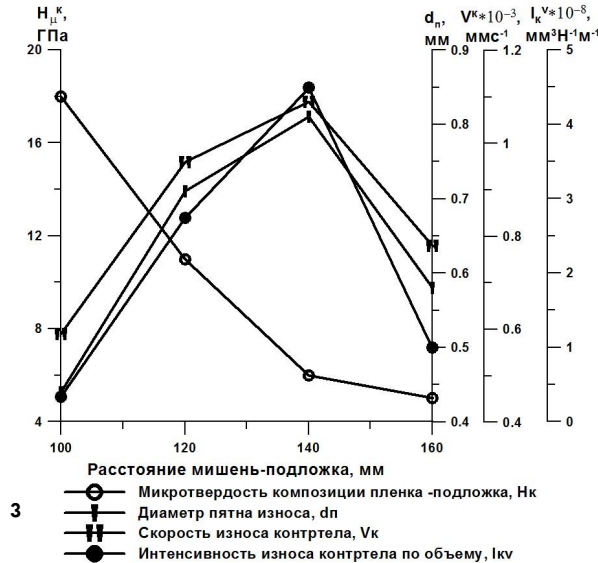
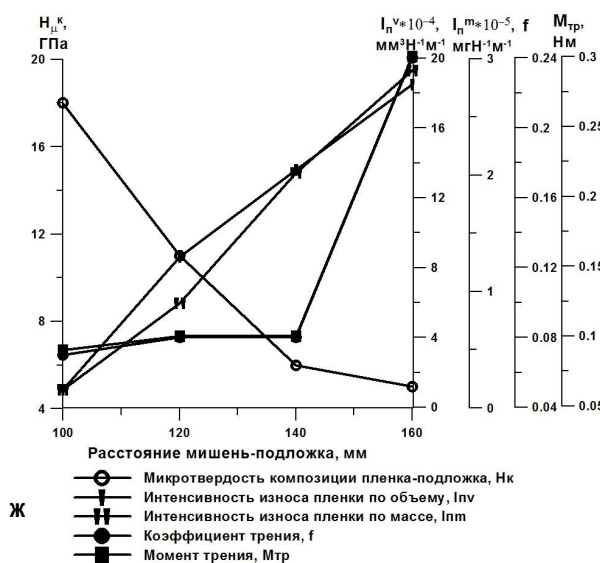
Авторы благодарят академика РАН, д.т.н. Анциферова В.Н. и д.т.н. Ханова А.М. за содействие в проведении экспериментальной части работы.

Трибологические свойства пленок на основе ZrN, сформированных МР

Технологические параметры	Материал подложки	$H_{\mu}^K$ , ГПа	$\Delta m$ , мг	$I_{II}^m \cdot 10^{-5}$	$I_{II}^V \cdot 10^{-4}$	$I_K^V \cdot 10^{-8}$	$d_n$ , мм	$V^K \cdot 10^{-3}$ , мм/с	f	$M_{тр}$ , нм	
				$\frac{мг}{Н \cdot м}$	$\frac{мм^3}{Н \cdot м}$	$\frac{мм^3}{Н \cdot м}$					
P, Па	0,8	Ст3	3,62	3,55	1,35	8,62	1,32	0,62	0,84	0,08	0,10
	1,0*	Ст3	7,66	0,42	0,16	1,02	0,33	0,44	0,59	0,07	0,09
	1,2	Ст3 ВК8	$\frac{3,12}{14,48}$	5,60	2,13	13,73	3,68	0,78	1,05	0,10	0,12
N, кВт	2,42	Ст3	4,73	5,25	2,00	12,77	2,22	0,63	0,85	0,08	0,10
	3,23	Ст3	4,53	5,90	2,25	14,62	2,56	0,75	1,01	0,10	0,13
U <sub>см</sub> , В	40	Ст3	3,62	6,50	2,80	17,90	4,78	0,86	1,16	0,22	0,27
	60	Ст3	7,56	6,00	2,29	15,80	5,23	0,88	1,19	0,11	0,13
L, мм	120	Ст3	3,21	2,35	0,90	8,62	2,74	0,71	0,96	0,08	0,10
	140	Ст3	3,03	5,30	2,02	13,60	4,49	0,81	1,09	0,08	0,10
	160	Ст3	2,83	7,60	2,90	18,50	1,00	0,58	0,78	0,24	0,30
N <sub>2</sub> , %	30	Ст3	3,42	11,90	4,53	18,90	7,78	0,97	1,31	0,25	0,31
	40	Ст3	3,58	4,60	1,75	11,20	0,90	0,48	0,65	0,08	0,10
	50	Ст3	3,18	5,65	2,15	14,40	1,26	0,61	0,82	0,10	0,12

\*P=1,0 Па; L=100 мм; N=2,09 кВт; U<sub>см</sub>=80 В; N<sub>2</sub>=35%.





Графики зависимостей трибологических свойств пленок на основе ZrN от технологических параметров МР: а, б – давления газовой смеси; в, г – мощности магнетронного разряда; д, е – напряжения смещения на подложке; ж, з – расстояния мишень-подложка; и, к – содержания азота в газовой смеси

Список литературы

Bibliography

- Петржиц М.И., Штанский Д.В., Левашов Е.А. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей // Материалы X Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России». М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2004. С. 311-318.
- Каменева А.Л., Караваев Д.М. Улучшение трибологических характеристик пленок на основе ZrN путем оптимизации технологических условий процесса магнетронного распыления // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения. Тр. 9-й Междунар. науч.-практ. конф. (Воркута, 6-8 апреля 2011). Воркута: Филиал СПГГИ (ТУ) «Воркутинский горный институт», 2011. С. 298-293.
- Замалетдинов И.И., Кичигин В.И., Каменева А.Л., Онянов А.А., Клочков А. Ю. Влияние покрытий ZrN, нанесенных магнетронным распылением, на коррозию сплава VK8 // Коррозия: материалы, защита. Наука и технологии. 2011. № 11. С. 35-41.
- Petrjik M.I., Shtansky D.V., Levashov E.A. Modern methods of assessing the mechanical and tribological properties of functional surfaces // Materials of XI International conference High Technology in Russian Industry. Moscow: CRTI «Technomash», 2004. p. 311-318.
- Kameneva A.L., Karavaev D.M. Improvement of the tribological characteristics of the films on the basis of ZrN by optimizing the processing conditions of the process of magnetron sputtering // Mineral resources of the North: problems and solutions: Proceedings of the 9th Int. scientific and practical. Conf. (Vorkuta, April 6-8, 2011). Vorkuta: Branch SPGGI (TU) «Vorkuta Mining Institute», 2011. p. 298-293.
- Zamaletdinov I.I., Kichigin V.I., Kameneva A.L., Onyanov A.A., Klochkov A.Y. The influence of coatings ZrN, deposited by magnetron sputtering, on the corrosion of the alloy VC8 // Corrosion: materials protection. Univ. «Science and technology», 2011. № 11. p. 35-41.